

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 782 636

②① N° d'enregistrement national :

98 10781

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/11

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.08.98.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.03.00 Bulletin 00/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : STURLA JEAN MICHEL et BREMEN-
SON JEAN LUC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS CONTENANT UN POLYCONDENSAT COMPRENANT AU MOINS UN MOTIF
POLYURETHANNE ET/OU POLYUREE ET UNE SILICONE COMPRENANT AU MOINS UNE FONCTION
CARBOXYLIQUE.

⑤⑦ L'invention a pour objet des compositions capillaires
comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
un polycondensat comprenant au moins un motif polyuré-
thane et/ ou polyurée et une silicone comprenant au moins
une fonction carboxylique. Elle vise également un procédé
pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure compre-
nant la mise en oeuvre de ces compositions ainsi que leur
utilisation pour la fabrication de produits capillaires, en vue
d'obtenir un maintien ou une mise en forme de la coiffure.

FR 2 782 636 - A1



L'invention a pour objet des compositions capillaires comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un polycondensat comprenant au moins un motif polyuréthane et/ou polyurée et une silicone comprenant au moins une fonction carboxylique. Elle vise également un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de ces compositions ainsi que leur utilisation pour la fabrication de produits capillaires, en vue d'obtenir un maintien ou une mise en forme de la coiffure.

La fixation de la coiffure est un élément important du coiffage qui consiste à maintenir la mise en forme déjà réalisée ou à mettre en forme les cheveux et à les fixer simultanément.

Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou aqueuse et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore matériaux fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution peut être conditionnée par exemple dans un récipient aérosol approprié mis sous pression à l'aide d'un propulseur.

Les compositions destinées à la fixation et/ou au maintien de la coiffure présentent parfois l'inconvénient d'altérer les propriétés cosmétiques des cheveux. Ainsi, les cheveux peuvent devenir rêches et perdre leur douceur naturelle. On recherche donc des compositions de coiffage qui fixent et/ou maintiennent bien la coiffure tout en procurant de bonnes propriétés cosmétiques.

Il est connu par le brevet DE 195 41 326 des compositions de coiffage distribuées à partir d'un dispositif aérosol qui contiennent, dans un milieu hydroalcoolique, un polymère à motif polyuréthane en tant que polymère fixant, et un propulseur. Ces compositions, qui donnent déjà satisfaction en terme de fixation

de la coiffure, peuvent toutefois être améliorées en ce qui concerne notamment les propriétés cosmétiques qu'elles confèrent aux cheveux.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert, contre toute attente, qu'en associant certaines silicones à un polycondensat contenant au moins un motif polyuréthane et/ou polyurée, il est possible de satisfaire aux exigences mentionnées ci-dessus.

L'invention a pour objet une composition capillaire comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition, de 0,1 à 20 % d'un polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre de 0,01 à 20 % d'au moins une silicone partiellement ou totalement neutralisée comprenant au moins une fonction carboxylique ou l'un de ses sels ou un mélange de celles-ci.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de cette composition.

Encore un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de cette composition pour la fabrication de compositions capillaires, en vue d'obtenir un maintien ou une fixation de la coiffure.

Les polycondensats comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce

milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

5 Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

10 A titre d'exemple, le polycondensat peut être formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:

- (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
- (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides ou leurs sels;
- 15 (3) au moins un di- ou polyisocyanate.

Avantageusement, les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols, les polyétherols ou leur mélange.

20 Les composés (1) qui sont préférés sont les polyéthylène et les polypropylène glycols linéaires, en particulier ceux qui sont obtenus par réaction de l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'eau ou du diéthylène ou du dipropylène glycol en présence d'hydroxyde de sodium en tant que catalyseur. Ces polyglycols ont généralement un poids moléculaire compris entre environ 600 et 20000.

25 D'autres composés organiques préférés sont ceux qui ont des groupes mercapto, amino, carboxyle ou hydroxyle. Parmi ceux-ci, on cite plus particulièrement les composés polyhydroxy tels que les polyéther diols, les polyester diols, les polyacétal diols, les polyamide diols, les polyester polyamide diols, les poly(alkylène éther) diols, les polythioéther diols et les polycarbonate diols.

30

Les polyéther diols préférés sont, par exemple, les produits de condensation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de tétrahydrofurane, leurs produits de copolymérisation ou de condensation, greffés ou blocs, tels que les mélanges de condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène, et les produits de polymérisation d'oléfines, sous haute pression, avec les condensats d'oxyde d'alkylène. Des polyéthers appropriés sont par exemple préparés par condensation d'oxydes d'alkylène et d'alcools polyhydriques, tels que l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol et le 1,4-butanediol.

Les polyester diols, polyester amides, polyamide diols sont de préférence saturés et sont obtenus, par exemple, à partir de la réaction d'acides polycarboxyliques saturés ou insaturés avec des alcools polyhydriques, des diamines ou des polyamines. Pour préparer ces composés, on peut utiliser, par exemple, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide phtalique, l'acide téréphtalique et l'acide maléique. Des alcools polyhydriques appropriés pour préparer les polyesters incluent par exemple l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol et l'hexane diol. On peut aussi utiliser des aminoalcools, par exemple l'éthanolamine. Des diamines appropriées pour préparer les amides polyester sont l'éthylène diamine et l'hexaméthylène diamine.

20

Des polyacétals appropriés peuvent être préparés, par exemple, à partir de 1,4-butanediol ou d'hexanediol et de formaldéhyde. Des polythioéthers appropriés peuvent être préparés par exemple par réaction de condensation entre des thioglycols soit seuls ou en combinaison avec d'autres glycols tels que l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol ou avec d'autres composés polyhydroxylés. Les composés polyhydroxylés contenant déjà des groupements urée ou uréthane, des polyols naturels, qui peuvent être davantage modifiés, par exemple, l'huile de castor et les carbohydrates peuvent également être utilisés.

30

Plus préférentiellement, le composé du groupe (1) est un polyestérol, notamment un polyester diol formé par la réaction d'au moins un (di)-polyol (1_a) et d'au moins un acide (1_b). Le (di)-polyol (1_a) est en particulier choisi dans le

groupe comprenant le néopentylglycol, le butanediol-1,4, l'hexanediol, l'éthylène-glycol, le diéthylène glycol, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le néopentylglycol et (di)-polyéthylèneglycol. L'acide (1_b) est en particulier choisi dans le groupe comprenant l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique et l'acide (poly)-lactique.

En tant que composé (2), on peut notamment utiliser un acide hydroxycarboxylique tel que l'acide diméthylol propanoïque (DMPA) ou un acide carboxylique 2,2-hydroxyméthyl. En général, le composé (2) est utile en tant que bloc de couplage. En tant que composés (2), on préfère ceux comprenant au moins un poly (acide-(alpha-hydroxycarboxyliquediol)).

Les composés (2) particulièrement préférés conformément à l'invention sont ceux choisis dans le groupe comprenant le 2,2-di-(hydroxyméthyl) acide acétique, le 2,2-dihydroxyméthyl acide propionique, le 2,2-dihydroxyméthyl acide butyrique, l'acide 2,2-dihydroxyméthyl acide pentanoïque.

Le di- ou polyisocyanate (3) peut être choisi en particulier dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate (IDPI), le toluylendiisocyanate, le diphenylméthane 4,4'-diisocyanate (DPMD) et le dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate (DCMD), le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphenylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-diisocyanate, le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

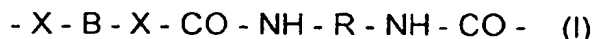
Le polycondensat peut être formé à l'aide d'un composé supplémentaire (4) servant en général à allonger la chaîne du polycondensat. Ces composés (4) peuvent être choisis dans la groupe comprenant notamment les glycols saturés

ou insaturés tel que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentylglycol, le triéthylène glycol, les aminoalcools tels que l'éthanolamine, la propanolamine, la butanolamine, les amines primaires hétérocyclique, aromatique, cycloaliphatique, et aliphatique, les diamines, les acides carboxylique tels que les acides carboxyliques aliphatique, aromatique, hétérocyclique comme l'acide oxalique, succinique, glutarique, adipique, sébacique, téréphtalique, les acides aminocarboxyliques.

Les composés (4) préférés sont les diols aliphatiques.

Les polycondensats conformes à l'invention peuvent également être formés à partir de composés supplémentaires (5) ayant un squelette siliconé tels que les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

Selon un mode de réalisation avantageux des compositions conformes à l'invention, les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polymère présentent un motif répétitif de base répondant à la formule générale I ci-après:



dans laquelle :

- X représente O et/ou NH,

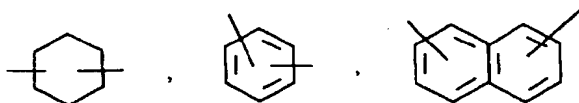
- B est un radical hydrocarboné bivalent, ce radical étant substitué ou non, et

- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

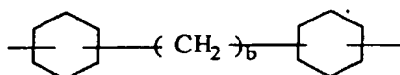
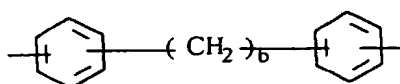
De préférence, le radical B est un radical en C₁ à C₃₀ et est porteur d'un groupement présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une ou des

fonctions sulfoniques, lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques étant sous forme libre ou bien neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.

- 5 Le radical R est avantageusement choisi parmi les radicaux répondant aux formules suivantes:



10

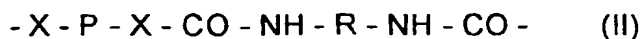


15

dans lesquelles b est un nombre entier compris entre 0 et 3, et c un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

- 20 En particulier, le radical R est choisi parmi les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphényléneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène- 4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

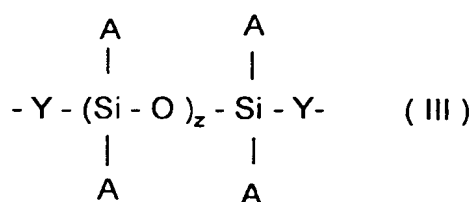
- 25 Le polycondensat mis en œuvre conformément à l'invention comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée peut avantageusement comprendre en outre au moins une séquence polysiloxane dont le motif répétitif de base répond par exemple à la formule générale II ci-après:



dans laquelle :

- 5 - P est un segment polysiloxanique,
 - X représente O et/ou NH, et
 - R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

- 10 Avantageusement, le segment polysiloxanique P répond à la formule générale III ci-après:



dans laquelle:

- 15 - les radicaux A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi d'une part les radicaux hydrocarbonés monovalents en C₁ à C₂₀ exempts ou substantiellement exempts d'insaturation éthylénique et, d'autre part, les radicaux aromatiques,
 - Y représente un radical hydrocarboné bivalent, et
 - z représente un nombre entier, choisi de telle sorte que le poids moléculaire moyen du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 10 000.
- 20

- 25 En général, le radical bivalent Y est choisi parmi les radicaux alkylène de formule -(CH₂)_a-, dans laquelle a représente un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 10.

Les radicaux A peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyle, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryle, notamment phényle et naphtyle, les radicaux ary-
5 alkyle, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xyle.

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce
10 milieu. Généralement, la dispersion comprend alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1
15 et 1 micron.

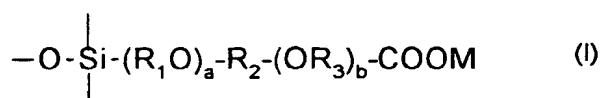
La composition conforme à l'invention comprend, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition, entre 0,1 et 20 % du polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée, plus
20 avantageusement entre 1 et 15 %, et plus avantageusement encore entre 2 et 8 % de ce polycondensat.

Les silicones particulièrement visées par la présente invention sont celles décrites dans le brevet EP 0 756 860, dans la demande de brevet WO98/20833 ainsi que dans la demande de brevet française dont le numéro de dépôt est 97 16
25 507 et appartenant à la Demanderesse.

Au sens de la présente invention, on entend par silicone, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenu par polymérisation et/ou polycondensation de
30 silanes convenablement fonctionnalisés, et constitué pour l'essentiel par une ré-

pétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène en formant une liaison siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, des radicaux hydrocarbonés, éventuellement substitués, étant directement liés d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle.

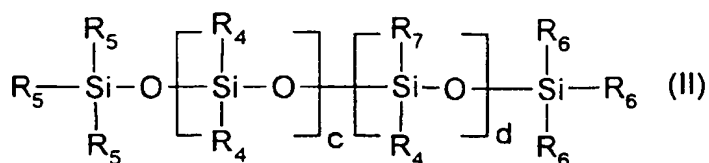
Selon un premier mode de réalisation des compositions conformes à l'invention, la silicone comprenant au moins une fonction carboxylique est un organopolysiloxane comprenant au moins un motif répondant à la formule I:



dans laquelle:

- R_1 et R_3 désignent indépendamment un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 20 atomes de carbone;
- R_2 désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 50 atomes de carbone et comprenant éventuellement un groupement hydroxyle;
- a représente 0 ou 1;
- b est un nombre allant de 0 à 200;
- M est choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les métaux alcalins ou alcalino-terreux, NH_4 , les groupements ammonium quaternaire tels que notamment les groupements mono-, di-, tri- ou tétra (alkyl $\text{C}_1\text{-C}_4$) ammonium.

On peut, par exemple, utiliser les organopolysiloxanes à fonction carboxylique répondant à la formule II :

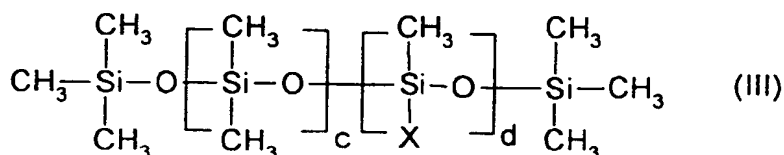


dans laquelle:

- les radicaux R_4 sont identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyles en C_1 - C_{22} , linéaires ou ramifiés, les radicaux alcoxy en C_1 - C_{22} et les radicaux phénylés,
 - les radicaux R_5 , R_6 , R_7 sont identiques ou différents et sont choisis dans le
- 5 groupe comprenant les radicaux alkyles en C_1 - C_{22} , linéaires ou ramifiés, les radicaux alcoxy en C_1 - C_{22} , les radicaux phénylés et les radicaux $(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$, avec la restriction que l'un au moins des radicaux R_5 , R_6 ou R_7 est un radical $-(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$,
- les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , a , b et M ont la même signification que dans la formule I,
- 10 - c et d sont des nombres allant de 0 à 1000, la somme $c + d$ allant de préférence de 2 à 1000.

Parmi les silicones de formule II, on préfère les composés qui satisfont à la formule III :

15



dans laquelle X est un radical $-(R_1O)_a-R_2-(OR_3)_b-COOM$, les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , a , b , d et M ayant la même signification que pour les formules I et II .

- 20 En tant que composés répondant à la formule III, on peut, par exemple, utiliser ceux commercialisés sous la marque Huile M 642, SLM 23 000/1 ou SLM 23 000/2 par la Société WACKER, ou encore sous la marque 176-12057 par la Société GENERAL ELECTRIC, ou encore sous la marque FZ 3703 par la Société OSI, ou encore sous la marque BY 16 880 par la Société TORAY SILICONE.

25

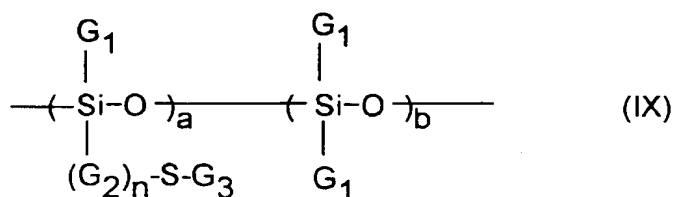
- Selon un deuxième mode de réalisation des compositions conformes à l'invention, la silicone peut être formée par une chaîne principale de silicone répondant à la formule $(\equiv\text{Si}-\text{O})_n$ sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un
- 30 groupement hydrocarboné comprenant au moins une fonction carboxylique.

La nature et/ou la quantité desdits groupements hydrocarbonés comprenant au moins une fonction carboxylique sont choisies de manière telle que le dérivé siliconé correspondant soit hydrosoluble ou hydrodispersible, après une éventuelle neutralisation des groupements à caractère anionique au moyen d'un agent alcalin.

Ces dérivés siliconés particuliers peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé anionique lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosylation entre des groupements $\equiv\text{Si-H}$ et des groupements vinyliques $\text{CH}_2=\text{CH-}$, ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels $-\text{SH}$ avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de dérivés siliconés comprenant une chaîne principale de silicone sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à ses extrémités, au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins une fonction carboxylique, qui conviennent à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevet EP 0 582 152 et WO 93/23009.

Des dérivés siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention sont ceux comportant dans leur structure le motif suivant:



dans lequel G_1 représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} ou encore un radical phényle ; G_2 représente un groupe alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique anionique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique; n est égal à 0 ou 1; a est un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 50; et b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350.

De préférence, le motif de formule (IX) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- G_1 est un radical alkyle, de préférence le radical méthyle,
- n est non nul, et G_2 représente un radical divalent en C_1 - C_3 , de préférence un radical propylène,
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique insaturé, de préférence l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

Le taux de groupements carboxylate dans le polymère final est de préférence compris entre 1 mole de carboxylate pour 200 g de polymère et 1 mole de carboxylate pour 5000 g de polymère.

De préférence, la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé est comprise entre 10 000 et 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement entre 10 000 et 100 000 environ.

Des exemples de dérivés siliconés convenant particulièrement bien à la réalisation de la présente invention sont notamment ceux vendus par la Société 3M sous la marque Silicone "plus" Polymer VS 80. Ces produits correspondent à des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type ester poly(méth)acrylate de butyle. Ces

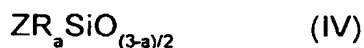
produits peuvent être classiquement obtenus par copolymérisation radicalaire entre d'une part une silicone de type polydiméthylsiloxane préalablement fonctionnalisée par des groupements thiopropyl et, d'autre part, un mélange de monomères constitué d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate de butyle.

5

D'autres silicones convenant particulièrement bien pour la mise en œuvre de la présente invention sont les silicones comprenant au moins un substituant contenant au moins deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les acides carboxyliques ou leurs sels, les amides et les esters, l'un au moins de ces groupements étant un acide carboxylique ou ses sels.

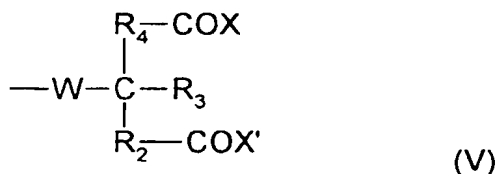
10

Ces silicones comprennent de préférence au moins un motif de formule IV:



15

dans laquelle formule IV Z est un radical répondant à la formule V suivante:



20 dans laquelle formule V :

- W, R₂ et R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi une liaison covalente et un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone pouvant comprendre un groupement hydroxyle,
- 25 - R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, X et X', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux OM, NR₅R₆ et OR₇,
- M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin (par exemple Na⁺, K⁺), NH₄⁺ les groupements ammonium comportant un reste choisi dans le groupe
- 30 comprenant les aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine,

l'ornithine, la citrulline et les aminoalcools tels que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la glucamine, la N-méthyl glucamine, l'amino-3 propanediol-1,2,

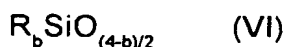
- R_5 et R_6 , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 ou bien R_5 et R_6 peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons tel que la morpholine,
- R_7 est choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{30} ,
- l'un au moins des groupements X et X' désigne OM,

10 Dans la formule IV, les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles notamment en C_1 - C_{10} et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles notamment en C_1 - C_{10} , les radicaux ayles en C_6 - C_{12} et en particulier phényle; a est choisi parmi 0, 1 et 2 et de préférence 1 ou 2.

15 De façon préférentielle, on utilise les silicones comprenant au moins un motif de formule générale IV qui répondent à au moins une des, et de préférence à toutes les conditions suivantes :

- W désigne une liaison covalente,
- R_3 désigne un atome d'hydrogène,
- 20 - R désigne le radical méthyle,
- X et X' sont choisis parmi OM et NR_5R_6 ,
- R_2 et R_4 , identiques ou différents, sont choisis parmi une liaison covalente et un radical méthyle.

25 Les autres unités de la silicone sont de préférence choisies parmi celles de formule VI:



30 dans laquelle R a la même signification que pour la formule IV et b est égal à 0, 1, 2 ou 3 et de préférence égal à 2 ou 3.

Les silicones comprenant au moins une unité de formule IV sont notamment décrites dans le brevet US 4 931 062. De telles silicones sont par exemple commercialisées sous la marque SLM 23 105 par la société WACKER et sous la marque DENSODRIN OF par la société BASF.

5

La proportion relative en poids, par rapport au poids total de la composition, en silicone ou en mélange de silicones est comprise entre 0,01 et 20 %, plus avantageusement entre 0,01 et 10 %, et plus avantageusement encore entre 0,05 et 5 %.

10

La composition conforme à l'invention peut se présenter sous la forme d'une lotion ou d'un gel. Elle peut s'appliquer par pulvérisation, à partir d'un flacon pompe ou d'un aérosol.

15

Le conditionnement sous forme aérosol est spécialement pratique pour l'utilisateur qui obtient sans difficulté une répartition assez homogène du produit. Toutefois, ce type de conditionnement présente l'inconvénient de donner lieu à un dégagement de composés organiques volatiles (VOC) nocifs pour l'environnement. Ils proviennent notamment de la quantité de solvant organique mis en œuvre et du gaz propulseur choisi pour fabriquer la composition. On porte donc un intérêt tout particulier à la réalisation de compositions cosmétiques conditionnées sous forme aérosol pour lesquelles la quantité de composés organiques volatiles rejetés est de plus en plus faible.

20

25

La qualité de la pulvérisation obtenue au moyen d'un dispositif aérosol, c'est-à-dire essentiellement la distribution des gouttelettes dans l'espace à la sortie de la buse, dépend fortement de la constitution chimique de la composition mise en œuvre. On porte donc un intérêt tout particulier à la formulation de compositions cosmétiques qui donnent lieu à une qualité de pulvérisation optimale.

30

On utilise avantageusement entre 7,5 et 70 % d'un solvant organique, plus avantageusement entre 10 et 50 %, et plus avantageusement encore entre 10 et 25 % en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Conformément à l'invention, le solvant organique est notamment choisi dans le groupe comprenant les alcools inférieurs en C₁ à C₄ tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges. De manière préférentielle, on utilise l'éthanol.

10

Selon un mode de réalisation avantageux de la composition conforme à l'invention, elle comprend en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition entre 15 et 85 % d'un gaz propulseur, de préférence entre 25 et 60 %, et encore plus avantageusement entre 30 et 50 %.

15

Conformément à l'invention, on utilise, de préférence, comme gaz propulseur, un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non, les gaz liquéfiés usuels ou un mélange de ces gaz propulseurs. Encore plus avantageusement, on utilise le diméthyléther.

20

De manière avantageuse, les concentrations et la nature des différents composants est choisie de façon à diminuer les teneurs en composés organiques volatiles (VOC).

25

Les compositions conformes à l'invention peuvent par ailleurs contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis notamment parmi les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les polymères hydrocarbonés, des silicones volatiles ou non supplémentaires et autres que celles décrites précédemment, les protéines et les vitamines.

30

En particulier, il peut être avantageux d'ajouter à la composition d'autres polymères fixants tels que des polymères fixants non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

- 5 L'invention pourra être mieux comprise à l'aide de l'exemple non limitatif qui suit et qui constitue un mode de réalisation avantageux des compositions conformes à l'invention.
-

Exemple:

10

On réalise la composition ci-après pour laquelle les pourcentages sont des pourcentages relatifs en poids.

- Polycondensat polyester acide lactique / éthylène glycol P(MIS-EG) - acide diméthylol propanoïque (DMPA) - isophoronediiisocyanate..... 4 %
- 15 - Silicone "Plus" Polymer VS 80..... 0,2 %
- Aminométhyl propanol.....qs neutralisation
- Ethanol 15 %
- Diméthyléther 35 %
- Eau déminéraliséeqsp..... 100 %

Rev ndications

1. Composition capillaire comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition,
5 de 0,1 à 20 % d'un polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre de 0,01 à 20 % d'au moins une silicone partiellement ou totalement neutralisée comprenant au moins une fonction carboxylique ou l'un de ses sels ou un mélange de celles-ci.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polycondensat est formé par un arrangement de blocs obtenu à partir de:
- (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
 - 15 (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides ou leurs sels;
 - (3) au moins un di- ou polyisocyanate.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les composés
20 (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesters, les polyétherols ou leur mélange.
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le composé
25 (2) est un acide carboxylique 2,2-hydroxyméthyl.
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le composé
(3) est choisi dans la groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate, le toluylendiisocyanate, le diphénylméthane 4,4'-diisocyanate, le dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate, le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le
30 méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocya-

nate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-diisocyanate et le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

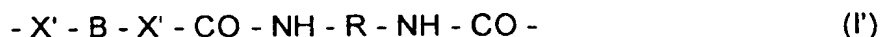
5

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le polycondensat est formé à partir d'au moins un composé supplémentaire ayant un squelette siliconé et choisi dans le groupe comprenant les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

10

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polycondensat présentent un motif répétitif de base répondant à la formule générale l' ci-après:

15



dans laquelle :

20

- X' représente O et/ou NH,

- B est un radical hydrocarboné bivalent, ce radical étant substitué ou non, et

- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

25

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que B est un radical hydrocarboné bivalent en C₁ à C₃₀.

30

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le radical R est choisi dans le groupe comprenant les radicaux hexaméthylène, 4,4'-

biphénylèneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène- 4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polycondensat présente un motif répétitif de base répondant à la formule (II'):



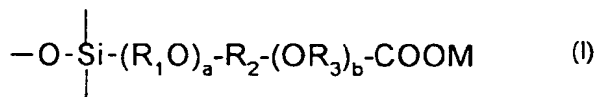
dans laquelle :

10

- P est un segment polysiloxanique,
- X' représente O et/ou NH, et
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

15

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone est un organopolysiloxane comprenant au moins un motif répondant à la formule I:



20

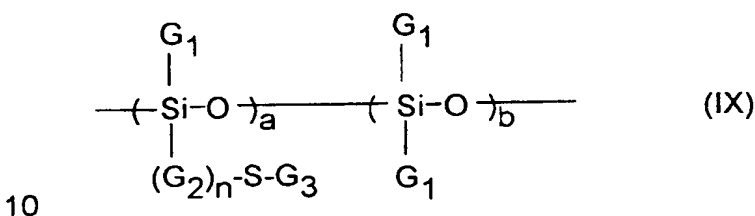
dans laquelle:

- R₁ et R₃ désignent indépendamment un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 20 atomes de carbone;
- R₂ désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 50 atomes de carbone et comprenant éventuellement un groupement hydroxyle;
- a représente 0 ou 1;
- b est un nombre allant de 0 à 200;
- M est choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les métaux alcalins ou alcalino-terreux, NH₄, les groupements ammonium quaternaire tels que notamment les groupements mono-, di-, tri- ou tétra (alkyl C₁-C₄) ammonium.

30

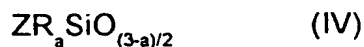
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la silicone est formée par une chaîne principale répondant à la formule $(\text{Si-O})_n$ sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement
- 5 hydrocarboné comprenant au moins une fonction carboxylique.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la silicone comprend le motif IX suivant:

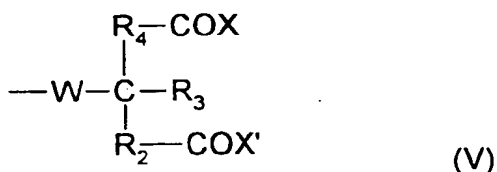


- dans lequel G_1 représente l'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou encore un radical phényle ; G_2 représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; G_3 représente un reste polymérique anionique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un
- 15 monomère anionique à insaturation éthylénique; n est égal à 0 ou 1 ; a est un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 50; et b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
- 20 par le fait que la silicone comprend au moins un motif de formule IV:



- dans laquelle Z est un radical répondant à la formule V suivante:
- 25



dans laquelle:

- W, R₂ et R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi une liaison covalente et un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone pouvant comprendre un groupement hydroxyle,
 - R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, X et X', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux OM, NR₅R₆ et OR₇,
 - M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin (par exemple Na⁺, K⁺), NH₄⁺ les groupements ammonium comportant un reste choisi dans le groupe comprenant les aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline et les aminoalcools tels que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la glucamine, la N-méthyl glucamine, l'amino-3 propanediol-1,2,
 - R₅ et R₆, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁- C₆ ou bien R₅ et R₆ peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons tel que la morpholine,
 - R₇ est choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₃₀,
 - l'un au moins des groupements X ou X' désigne OM, les radicaux R de la formule IV, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyles en C₁ à C₁₀, les radicaux fluoroalkyles en C₁ à C₁₀ et les radicaux aryles en C₆ à C₁₂; a étant un entier valant 0, 1 ou 2.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la proportion relative en poids en silicone ou en mélange de silicones est comprise entre 0,01 et 10 %, et plus avantageusement entre 0,05 et 5 %.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en proportion relative en poids, entre 1 et 15 %

du polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée, et plus avantageusement entre 2 et 8 %.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracté-
5 risée par le fait qu'elle est véhiculée via un flacon pompe ou un dispositif aérosol.

18. Composition selon la revendication 17 véhiculée via un dispositif aérosol, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre:

(i) un solvant organique présent à une concentration relative en poids comprise
10 entre 7,5 et 70 %, de préférence entre 10 et 50 %, et plus avantageusement encore entre 10 et 25 %, et

(ii) un gaz propulseur présent à une concentration relative en poids comprise entre 15 et 85 %, de préférence entre 25 et 60 %, et plus avantageusement entre 30
15 et 50 %.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des additifs cosmétiques conventionnels choisis dans le groupe comprenant les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antipers-
20 pirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les polymères hydrocarbonés, des silicones volatiles ou non supplémentaires, les protéines et les vitamines.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracté-
25 risée par le fait qu'elle contient au moins un polymère fixant additionnel choisi dans le groupe comprenant les polymères fixant non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères.

21. Dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aéro-
30 sol selon la revendication 18 ainsi qu'un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

22. Procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure, caractérisé par le fait qu'il comprend l'application d'une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 5 23. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour la fabrication d'une composition capillaire, en vue d'obtenir un maintien ou une mise en forme de la coiffure.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 564143
FR 9810781

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	WO 98 20833 A (L'OREAL) 22 mai 1998 * revendications 1,4,10 * ---	1,11,23
A	EP 0 838 211 A (UNILEVER) 29 avril 1998 * page 8, ligne 24; revendications 1,4 * ---	1-5,7
D,A	US 5 626 840 A (J. THOMAIDES ET AL) 6 mai 1997 * revendications 1,2 * ---	1-5,7
A	DE 42 41 118 A (BASF) 9 juin 1994 * revendications 1,5 * ---	1-5,7,23
D,A	DE 195 41 326 A (BASF) 7 mai 1997 * revendications 1-7,15 * -----	1-10,23
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 juin 1999		Voyiazoglou, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
& : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		

3

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)

